

DERWENT-ACC-NO: 1994-145099

DERWENT-WEEK: 199418

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of very hard polyethylene waxes  
oxidates - by oxidising low viscosity polyethylene hard waxes  
obtd. by reacting hydrogen-ethylene mixt. with a high  
pressure Ziegler catalyst

INVENTOR: ADLER, P; EIFERT, W ; GEBAUER, M ; KLIMEK, I

PRIORITY-DATA: 1992DE-4235405 (October 21, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 4235405 A1	April 28, 1994	N/A
004 C08F 008/06		

INT-CL (IPC): C08F008/06, C08F010/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4235405A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of very hard polyethylene wax oxidates comprises using oxygen at temps. greater than the m.pt. of the polymer and hard, highly-crystalline polyethylene waxes prep'd. by the Ziegler process at temps. greater than or equal to 200 deg. C., having a melt viscosity of 50-500 mm<sup>2</sup>/s at 140 deg. C., a needle penetration value of 0.1-0.5 x 10<sup>xpower-1</sup>, a non-uniformity value of 2-2.5 and degree of branching of less than or equal to 0.15 per 100 C atoms. The prep'n. takes place in a stirred blow column reactor for oxidn. to occur.

The polyethylene hard wax starting prods. are pref. prep'd. by coordinative polymerisation of ethylene in the presence of hydrogen as chain regulator,

using a Ziegler catalyst well-known for high pressure processes. The catalyst, comprising a  $MgCl_2$ - and Al-contg. carrier and  $TiCl_4$  as transition metal cpd. is prepd. by (i) activating Mg powder in a liq. phase with iodine; (ii) reacting the activated Mg with n-butyl chloride at 100-130 deg. C. and a nBuCl-Mg mol. ratio of 1.3-1.5, with the first half of the nBuCl being added within 1 hr. and the second half within 2 hrs.; (iii) treating the obtd. prim. carrier with diethyl aluminium chloride at 25-45 deg. C. and an Al-Mg mol. ratio of 0.3-0.7; (iv) adding  $CCl_4$  to the obtd. alkyl aluminium soln. to give a gross compsn. of  $AlR_{1.5}Cl_{1.5}$  (R = alkyl), and then (v) fixing Ti onto the carrier at 25-45 deg. C. using  $TiCl_3$  prepd. in situ from  $TiCl_4$ . The catalyst is used in a lower satd. aliphatic hydrocarbon solvent at 200-260 deg. C., 2-30 MPa in a homogeneous phase with a  $H_2/C_2H_4$  mol. ratio greater than or equal to 4:1. Oxidn. is pref. carried out at 140-170 (155-165) deg. C. using mol. oxygen, without inner or outer cooling.

USE/ADVANTAGE - For forming high hardness films and coatings, as plastic processing aids (e.g. dye batches, lubricants), as textile finishing agents and as additives for coloured printing inks, matt paints, adhesives and hardening paraffins. The obtd. wax oxidates require no intermediate processing prior to spraying or converting into emulsions, very little polymer degradation takes place during the reaction and the oxidn does not lead to discolouring of the prods.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (2):

The polyethylene hard wax starting prods. are pref. prepd. by coordinative polymerisation of ethylene in the presence of hydrogen as chain regulator,

using a Ziegler catalyst well-known for high pressure processes. The catalyst, comprising a  $\text{MgCl}_2$ - and Al-contg. carrier and  $\text{TiCl}_4$  as transition metal cpd. is prepd. by (i) activating Mg powder in a liq. phase with iodine; (ii) reacting the activated Mg with n-butyl chloride at 100-130 deg. C. and a nBuCl-Mg mol. ratio of 1.3-1.5, with the first half of the nBuCl being added within 1 hr. and the second half within 2 hrs.; (iii) treating the obtd. prim. carrier with diethyl aluminium chloride at 25-45 deg. C. and an Al-Mg mol. ratio of 0.3-0.7; (iv) adding  $\text{CCl}_4$  to the obtd. alkyl aluminium soln. to give a gross compsn. of  $\text{AlR}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  (R = alkyl), and then (v) fixing Ti onto the carrier at 25-45 deg. C. using  $\text{TiCl}_3$  prepd. in situ from  $\text{TiCl}_4$ . The catalyst is used in a lower satd. aliphatic hydrocarbon solvent at 200-260 deg. C., 2-30 MPa in a homogeneous phase with a  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  mol. ratio greater than or equal to 4:1. Oxidn. is pref. carried out at 140-170 (155-165) deg. C. using mol. oxygen, without inner or outer cooling.



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 35 405 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 35 405.8  
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 92  
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 8/06**  
C 08 F 10/02  
// C 08 F 4/646, 4/642,  
2/38 (C 08 L 91/06,  
23:30) C 09 G 1/08  
(C 09 J 11/08, 191:06,  
123:30) C 08 J 3/22,  
B 29 C 33/62

DE 42 35 405 A 1

㉑ Anmelder:  
Leuna-Werke AG, 06237 Leuna, DE

㉒ Erfinder:  
Adler, Peter, Dr., O-4201 Kötschlitz, DE; Klimek,  
Irene, O-4090 Halle, DE; Gebäuer, Manfred, Dr.,  
O-4090 Halle, DE; Eifert, Werner, Dr., O-4200  
Merseburg, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von sehr harten PE-Wachsoxidaten

⑤⑦ Es sollen sehr harte, niedrigviskose Wachsoxidate hergestellt werden, die gleichzeitig niedrigschmelzend sind und damit leicht verarbeitet werden können.  
Erfindungsgemäß werden harte, hochkristalline, geradkettige, nach dem Zieglerverfahren bei  $\geq 200^\circ\text{C}$  unter Einsatz eines Katalysators nach DD 299728 hergestellte PE-Wachse mit einer Schmelzeviskosität von 50 bis 500  $\text{mm}^2/\text{s}$  bei  $140^\circ\text{C}$  und einer Nadelpenetrationszahl von 0,1 bis  $0,5 \cdot 10^{-1}$  mm, die molekular sehr einheitlich sind mit  $U = 2$  bis 2,5 und einen Verzweigungsgrad von  $\leq 0,15$  je 100 C-Atome aufweisen, im gerührten Blasensäulenreaktor zur Oxidation eingesetzt, die bei  $140$  bis  $170^\circ\text{C}$  ohne jede innere oder äußere Kühlung durchgeführt wird.  
Herstellung von sehr harten PE-Wachsoxidaten.

DE 42 35 405 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 017/34

5/40

Zur Oxidation von Wachsen sind zahlreiche Verfahren bekannt. Dabei werden im allgemeinen als Oxidationsmittel sauerstoffhaltige Gase oder Sauerstoff eingesetzt (z. B. DE 20 35 706, DD 128 507). Die Einsatzstoffe sind meist radikalisch erzeugte PE-Wachse (DD 128 507), Abbauwachse (DD 128 875) oder EVA-Copolymere (DE 29 44 375). Man arbeitet bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren und setzt gegebenenfalls Metallsalze als Katalysatoren zu (DD 125 131).

In allen Fällen handelt es sich um Polymere, die aufgrund ihrer Struktur an den Verzweigungsstellen relativ leicht oxidativ angegriffen werden können. Stark verzweigte Wachse sind aber in der Regel weich, so daß die Verfahren den Nachteil haben, daß auf diese Weise keine sehr harten Wachsoxide erhalten werden, die zugleich niedrigviskos sind. Nach DE 29 44 375 sind z. B. Schmelzeviskositäten über 20 000 mPa·s erforderlich, um nur eine Härte von  $2 \cdot 10^{-1}$  zu erreichen.

Es sind auch Verfahren zur Oxidation von Mittel- und Niederdruckpolyethylen bekannt, bei denen die Oxidation in einer wäßrigen Dispersion und den vorliegenden Wachsschmelzpunkten entsprechend unter Druck durchgeführt wird (DE 20 35 706). Auch bei diesem Verfahren werden keine harten und gleichzeitig niedrigviskosen Wachse erhalten.

Es sind weiterhin Verfahren bekannt, bei denen PE-Wachse eingesetzt werden, die nach einem modifizierten Ziegler-Prozeß hergestellt wurden (DE 16 45 431). Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß Metallkatalysatoren verwendet wurden, um die Oxidation zu beschleunigen, und daß die erreichten Säurezahlen des Oxidats trotzdem nur bei etwa 12 liegen.

Der im Anspruch 1 angegebenen Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, sehr harte, niedrigviskose Wachsoxide herzustellen, die gleichzeitig niedrigschmelzend sind und damit leicht verarbeitet werden können.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Aufgabe durch die direkte Oxidation mit Sauerstoff in einem Blasensäulenreaktor gelöst wird, wenn sehr harte, hochkristalline, fast vollständig unverzweigte PE-Wachse eingesetzt werden, die nach dem Ziegler-Verfahren bei  $\geq 200^\circ\text{C}$  mit einem speziellen Trägerkatalysator hergestellt worden sind. Die vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 2 und 3 angegeben.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von sehr harten, niedrigviskosen und gleichzeitig relativ niedrigschmelzenden, leicht verarbeitbaren PE-Wachsoxidaten durch Oxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Polymeren, wobei durch den Einsatz von niedrigviskosen, harten, einheitlichen, linear aufgebauten Ziegler-PE-Wachsen zur Oxidation in der Blasensäule bei 140 bis  $170^\circ\text{C}$  ohne äußere oder innere Kühlung des Systems unter geringem Abbau Oxidate mit Säurezahlen bis 30, einer Viskosität von 25 bis  $250 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $140^\circ\text{C}$ ) und Nadelpenetrationszahlen von 0,2 bis  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mm}$  entstehen, die mit  $U = 2$  bis 2,5 molekular sehr einheitlich sind und einen Verzweigungsgrad von  $\leq 0,15$  je 100 C-Atome aufweisen.

Die erfindungsgemäß zur Oxidation eingesetzten PE-Wachse werden durch koordinative Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von Wasserstoff als Kettenregler hergestellt, wobei ein an sich für Hochdruckverfahren

bekannter hochaktiver Zieglerkatalysator, bei dem Titantrichlorid auf hochkristallinem  $\text{MgCl}_2$  aufgebracht ist und dessen Herstellung nach DD 299 728 erfolgt, eingesetzt und in einem niederen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel bei 200 bis  $260^\circ\text{C}$  und einem Gesamtdruck von 2 bis 30 MPa in homogener Phase mit einem molaren Wasserstoff/Ethylen-Verhältnis von 2 : 1 bis  $\geq 4 : 1$  gearbeitet wird. Dabei weist der eingesetzte aliphatische Kohlenwasserstoff eine Kettenlänge von  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_7$  auf. Unter dem minimierten Gesamtdruck ist in Abhängigkeit vom gewählten Aliphaten bei einer Temperatur über  $200^\circ\text{C}$  und  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 \geq 4 : 1$  der Druck zu verstehen, bei dem der Verdampfungsgrad der Einsatzkomponenten gleich 1 ist und die Dampfdichte 0,28 bis  $0,40 \text{ kg/m}^3$  beträgt. Unter diesen Bedingungen ist noch eine ausreichende Löslichkeit des gebildeten Wachses im Gasgemisch gewährleistet. Man arbeitet zweckmäßig mit relativ geringen Anteilen an  $\text{H}_2/\text{Ethylen}$  in Aliphaten, z. B. mit 1 bis 2 Masse% in Heptan und 10 bis 15 Masse% in Propan. Der Druck beträgt z. B. bei Heptan 2 bis 4 MPa und bei Propan 20 bis 30 MPa.

Daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überhaupt nennenswerte Oxidation eintreten würde, war nicht zu erwarten, da ja bei wenig verzweigten PE-Wachsen Beschleuniger zugesetzt und trotzdem nur niedrige Säurezahlen erreicht werden.

Außerdem muß als überraschend angesehen werden, daß trotz der relativ langen Reaktionszeiten in der Blasensäule neben der Oxidation ein kaum nennenswerter Abbau des Polymeren eintritt, bei dem sich die Viskosität auf minimal 50% des Ausgangswertes verringert entsprechend einer Molmassenveränderung ( $M_n$ ) um etwa 20 bis 30% des Ausgangswertes. Besonders bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Oxidation ohne jede Kühlung sehr gleichmäßig verläuft und keine Produktverfärbungen auftreten.

Die Oxidate sind im Gegenteil sehr hell, glänzend und haben gegenüber den Einsatzwachsen einen stark verminderten Eigengeruch. Sie sind zudem homogen, ohne vernetzte Anteile und haben Esterzahlen über 50, was auf das Eigenschaftsbild und die anwendungstechnischen Charakteristika einen günstigen Einfluß ausübt. Die Schmelzpunkte liegen bei 100 bis  $105^\circ\text{C}$ , so daß die Wachsoxide problemlos ohne Druckanwendung mit Hilfe der üblichen Zusätze in Emulsionen überführt werden können, wenn die Viskosität unter  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $140^\circ\text{C}$ ) liegt.

Durch Verlängerung der Reaktionszeit sind auch höhere Säure- und Esterzahlen erreichbar. Dies ist jedoch für die praktische Anwendung in Emulsionen nicht notwendig und führt zu weiterem molekularem Abbau, wodurch dann der eigentliche Vorteil der erfindungsgemäßen Wachsoxide, nämlich die hohe Härte, wieder verloren geht. Man wird also zweckmäßigerweise Säurezahlen zwischen 20 und 30 einstellen, da ansonsten auch unökonomische Oxidationszeiten entstehen, und man kann die Oxidation bei jeder beliebigen Säurezahl abbrechen. Die Temperaturführung bei der Oxidation erfolgt durch die Regelung der Sauerstoffmenge, wobei gegen Ende der Reaktion noch im Falle, daß von den höheren Viskositäten ausgegangen wird sowie höhere Säurezahlen erreicht werden sollen, eine geringe zusätzliche Heizleistung über den Mantel des Blasensäulenreaktors eingespeist werden muß.

Die Kontrolle der Startphase der Oxidation kann wahlweise über die Sauerstoffmenge oder durch zusätzliche Einspeisung von Inertgas erfolgen.

Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt bei 155 bis 165°C, um einerseits längere Reaktionszeiten zu vermeiden und andererseits den Abbau in Grenzen zu halten.

Da die entstehende Oxidatschmelze keinerlei Zusätze wie Kühl- oder Dispersionsmittel enthält, kann das Wachsoxidat nach Abkühlung der Schmelze auf etwa 130°C sofort ohne nachfolgende Verarbeitungsschritte (Trennprozesse) versprüht werden oder anschließend ohne Zwischenkonfektionierung in Emulsion gebracht werden. Die Emulsionen sind stabil, feinteilig und haben ein opakmilchiges Aussehen. Sie trocknen zu Filmen mit sehr hoher Härte und sind deshalb für beanspruchte Beschichtungen geeignet. Weitere Anwendungen sind in lösemittelhaltigen Polituren sowie als Zusatz zu Druckfarben, Mattlacken und Klebstoffen gegeben.

Aufgrund der hohen Härte und gleichzeitig guten Gleiteigenschaften können die neuen Wachsoxidate mit anderen Wachsen kombiniert werden und dabei in Anwendungen wie Paraffinhärtung, Kunststoffverarbeitungshilfsmittel (Farbbatches, Gleitmittel) und Textilhilfsmittel eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiel 1

In einer gerührten Laborblasensäule mit Mantelheizung werden 800 g eines erfindungsgemäß einzusetzenden Ziegler-Waxes mit 56 mm<sup>2</sup>/s bei 140°C und einer Nadelpenetrationszahl von 0,15 · 10<sup>-1</sup> mm bei 155°C aufgeschmolzen. Das Wachs hat eine Uneinheitlichkeit von 2,5 und einen Verzweigungsgrad von 0,15 CH<sub>3</sub>/100C. Bei einer Rührerdrehzahl von 1500 min<sup>-1</sup> wird durch einen Frittenboden ein Strom von anfangs 5 l/h Sauerstoff geleitet, wobei die Temperatur auf 165°C ansteigt. Der Sauerstoffstrom wird nach 1 h auf 10 bis 20 l/h verstärkt und nach einer Reaktionszeit von 3 h muß geringfügig nachgeheizt werden. Nach 4 h wird ein Wachsoxidat mit einer Säurezahl von 24 und einer Verseifungszahl von 53, mit einer Schmelzeviskosität von 31 mm<sup>2</sup>/s (140°C) und einer Nadelpenetrationszahl von 0,5 · 10<sup>-1</sup> mm erhalten.

#### Beispiel 2

In einer Apparatur wie in Beispiel 1 werden 800 g eines erfindungsgemäß einzusetzenden Waxes mit 418 mm<sup>2</sup>/s (140°C) und einer Nadelpenetrationszahl von 0,1 · 10<sup>-1</sup> mm aufgeschmolzen. Das Wachs hat eine Uneinheitlichkeit von 2,1 und einen Verzweigungsgrad von 0,10 CH<sub>3</sub>/100C. Die Reaktion beginnt bei 160°C und 10 l/h Sauerstoff. Nach 1 h wird mit 20 l O<sub>2</sub>/h gearbeitet und bis zum Reaktionsende nach 5 h eine Temperatur von 165°C gehalten. Das Wachsoxidat hat eine Säurezahl von 20, eine Schmelzeviskosität von 218 mm<sup>2</sup>/s (140°C) und eine Nadelpenetrationszahl von 0,2 · 10<sup>-1</sup> mm.

#### Beispiel 3

In einem schlanken Rührreaktor aus rostfreiem Stahl (H/D-Verhältnis 5) werden 11 kg eines Waxes mit einer Viskosität von 363 mm<sup>2</sup>/s (bei 140°C) und einer Nadelpenetrationszahl von 0,12 · 10<sup>-1</sup> mm bei 150°C aufgeschmolzen. Das Wachs hat eine Uneinheitlichkeit von 2,2 und einen Verzweigungsgrad von 0,12 CH<sub>3</sub>/100C. Bei einer Rührerdrehzahl von 1500 min<sup>-1</sup> und einem

Anfangsstrom von 100 l O<sub>2</sub>/h bildet sich eine Blasensäule. Die Temperatur steigt auf 165°C. Anschließend wird der O<sub>2</sub>-Strom auf 200 l bis 500 l/h erhöht. Nach 5 h wird ein Wachsoxidat mit einer Viskosität von 208 mm<sup>2</sup>/s (140°C) und einer Nadelpenetrationszahl von 0,25 · 10<sup>-1</sup> mm erhalten. Die Säurezahl ist 28, die Verseifungszahl 63.

#### Vergleichsbeispiel

In einer Laborblasensäulenapparatur wie in Beispiel 1 werden 800 g Wachs mit einer Viskosität von 755 mm<sup>2</sup>/s (140°C) bei 160°C mit 20 l/h Sauerstoff begast. Das Wachs hat eine Uneinheitlichkeit von 2,0 und einen Verzweigungsgrad von 0,09 CH<sub>3</sub>/100C. Es muß nach 2 h bereits nachgeheizt werden, damit eine Reaktionstemperatur von 165°C gehalten wird. Nach 6 h wird ein Wachsoxidat mit einer Viskosität von 228 mm<sup>2</sup>/s (140°C) und einer Nadelpenetrationszahl von 0,4 · 10<sup>-1</sup> mm erhalten. Die Zahlen zeigen verstärkten Abbau neben der Oxidation durch die höhere Ausgangsviskosität. Die Säurezahl des Oxidats ist 19, die Verseifungszahl 41.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von sehr harten PE-Wachsoxidaten mit Hilfe von Sauerstoff bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß harte, hochkristalline, geradkettige, nach dem Ziegler-Verfahren bei  $\geq 200^\circ\text{C}$  hergestellte PE-Wachse mit einer Schmelzeviskosität von 50 bis 500 mm<sup>2</sup>/s bei 140°C und einer Nadelpenetrationszahl von 0,1 bis 0,5 · 10<sup>-1</sup> mm, die molekular sehr einheitlich sind mit  $U = 2$  bis 2,5 und einen Verzweigungsgrad von  $\leq 0,15$  je 100 C-Atome aufweisen, im gerührten Blasensäulenreaktor zur Oxidation eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Oxidation harte PE-Wachse eingesetzt werden, die durch koordinative Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von Wasserstoff als Kettenregler hergestellt wurden, wobei ein an sich für Hochdruckverfahren bekannter Ziegler-Katalysator, der einen magnesiumchlorid- und aluminiumhaltigen Träger und Titantrichlorid als Übergangsmetallverbindung enthält, eingesetzt wurde und der hergestellt wurde, indem zunächst für die Trägerherstellung Magnesiumpulver in einer flüssigen Phase mit Jod aktiviert und mit n-Butylchlorid bei einem Butylchlorid-Magnesium-Molverhältnis von 1,3 bis 1,5 und Temperaturen zwischen 100 und 130°C zur Reaktion gebracht wurde, wobei die erste Hälfte des n-Butylchlorids innerhalb einer Stunde und die zweite Hälfte innerhalb zwei Stunden zugegeben wurde, und anschließend eine Behandlung des entstandenen Primärträgers mit Diethylaluminiumchlorid bei einem Aluminium-Magnesium-Molverhältnis von 0,3 bis 0,7 im Temperaturbereich von 25 bis 45°C erfolgte, danach das in Lösung befindliche Aluminiumalkyl mit Tetrachlorkohlenstoff auf die Bruttozusammensetzung  $\text{AlR}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  (R = Alkyl) eingestellt und das in situ aus Titantrichlorid gebildete Titantrichlorid bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C auf dem Träger fixiert wurde, und bei der Polymerisation in einem niederen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel bei 200 bis 260°C und

einem Gesamtdruck von 2 bis 30 MPa in homogener Phase mit einem molaren Wasserstoff/Ethylen-Verhältnis von 2 : 1 bis  $\geq 4 : 1$  gearbeitet wurde.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei 140 bis 170°C, vorzugsweise bei 155 bis 165°C, ohne jede innere oder äußere Kühlung mit molekularem Sauerstoff durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65